

近红外光谱法检测奶粉掺假

徐玲玲, 李卫群, 朱 慧*, 汪涓涓

(杭州娃哈哈集团有限公司, 杭州 310018)

摘 要: 目的 建立近红外光谱法结合 Adulterant Screen 算法快速鉴别奶粉中大豆蛋白和尿素掺假的方法。**方法** 采用近红外光谱仪获得奶粉未知样的光谱曲线, 再用 Adulterant Screen 算法以及全数据库奶粉分类模型和既定类型的掺假物模型对曲线主要成分和掺假成分进行分析。**结果** 该方法对一定浓度大豆蛋白和尿素掺假奶粉样可以实现掺假鉴别, 大豆蛋白和尿素掺假奶粉样的掺假判别限分别为 0.3 g/100g 和 0.2 g/100g, 掺假物正确识别限分别为 0.5 g/100g 和 0.8 g/100g。**结论** 利用近红外光谱法结合 Adulterant Screen 算法可以快速鉴别奶粉中大豆蛋白和尿素的掺假。

关键词: 近红外光谱法; 奶粉; 掺假; 大豆蛋白; 尿素

Detection of adulteration of milk powder by near infrared spectroscopy

XU Ling-Ling, LI Wei-Qun, ZHU Hui*, WANG Juan-Juan

(Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for detection of the soybean protein and urea adulterated in milk powder rapidly by near infrared spectroscopy (NIRS) combined with Adulterant Screen algorithm. **Methods** The spectroscopic curves of unknown milk powder samples were obtained by means of NIRS, and then the main ingredients and the adulterated ingredients from the acquired spectroscopic curves were analyzed based on the Adulterant Screen algorithm, the full database milk powder model and the established adulterated ingredients model. **Results** The method was able to identify the soybean protein and urea adulterated milk powder with a certain concentration. The adulteration detection limits of this method were 0.3 g/100 g and 0.2 g/100 g, and the adulterated ingredient correct recognition limits were 0.5 g/100g and 0.8 g/100 g for soybean protein and urea, respectively. **Conclusion** The method can rapidly recognize the adulteration of the soybean protein and urea in milk powder by NIRS combined with Adulterant Screen algorithm.

KEY WORDS: near infrared spectroscopy; milk powder; adulteration; soybean protein; urea

1 引 言

奶粉是世界上贸易量最大的食品商品之一, 从婴幼儿配方食品到烘焙糕点, 很多食品中都会使用奶粉。因为奶粉价格相对较高, 有些供应商为牟取暴利, 在奶粉中加

入价格相对便宜的面粉、糊精、大豆蛋白、尿素、淀粉、米粉、葡萄糖以及三聚氰胺等以获取差额利润。这些掺假物不仅损害了消费者经济利益, 而且还危害了消费者的身体健康。为保护消费者的利益, 杜绝奶粉掺假等违法行为的发生, 开发一种能快速、准确鉴别掺假奶粉的方法非常

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究(分析测试)项目(2015C37074)

Fund: Supported by Public Welfare Technology Applied Research Projects in Zhejiang Province Project (2015C37074)

*通讯作者: 朱慧, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品分析, E-mail: zhuh@wahaha.com.cn

*Corresponding author: ZHU Hui, Professor Senior Engineer, Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China. E-mail: zhuh@wahaha.com.cn

必要。

目前奶粉的鉴别试验分为感官鉴别^[1,2]和化学鉴别^[3-5]。感官鉴别虽然速度快,但准确率低,对低含量的掺假物很难判别。化学鉴别会用到多种仪器,且存在费时、费力、费钱、实验污染大等问题。基于上述原因,在应对经济利益驱使的掺假行为时,省去样品预处理分离过程,借助于“指纹图谱”技术直接对样品整体成分进行检测具有非常重要的意义。近红外光谱分析技术(near infrared spectroscopy, NIR)已经广泛用于食品、饲料和农业领域的蛋白质、水分、脂肪等营养和品质参数的定量分析^[6-13]。另外, NIR 在奶粉掺伪鉴别方面的应用也有所发展^[14-17]。

本研究利用傅里叶红外/近红外光谱法对 50 批无掺假奶粉和掺假物(大豆蛋白和尿素)进行了近红外扫描,并分别建立了奶粉和掺假成分的标准 FTIR 傅里叶转换红外光谱数据库,再结合 Adulterant Screen 算法对含量在 1 g/100 g 附近的大豆蛋白和尿素掺假奶粉样进行快速的判别。DairyGuard 奶粉分析仪对未知样品的掺假识别主要包括两个步骤^[18,19]: 首先采用基于全数据库奶粉分类模型对样品识别,判断其是否为奶粉样品;然后采用既定类型的掺假物模型对未知样品进一步定性识别,并对掺伪比例进行判断。

2 材料与方法

2.1 仪器设备

DairyGuard 奶粉分析仪(其中包含一台 FrontierNIR 光谱仪,配备 NIRA II 漫反射附件,Perkin Elmer 公司)。每个样品累积扫描 20 s,光谱分辨率为 16 cm⁻¹。仪器开机后需预热 30 min。开机后首次样品谱图扫描前,均需进行空白背景扫描。

2.2 样品来源、光谱的获取及模型库的建立

2.2.1 全数据库奶粉分类模型的建立

分别收集不同厂家的进口奶粉和国产优质全脂奶粉共 50 批次,用 DairyGuard 奶粉分析仪采样扫描近红外光谱,将所得谱图添加到“奶粉分类模型”中。其中 25 个谱图用于建立模型,另 25 个用于建立验证模型(设定阈值)。

2.2.2 既定类型的掺假物模型的建立

扫描掺假物大豆蛋白和尿素的近红外光谱,并将它们添加到“掺假物模型”中。

2.2.3 模型库的建立

将上述两组光谱导入软件,完成模型库的建立。

2.3 光谱数据预处理

为消除外界环境的影响,提高光谱数据的有效信息量,对光谱数据采用平均平滑法进行预处理,选用平滑窗口大小为 9,此时能很好地滤除各种因素产生的高频噪声。

2.4 Adulterant Screen

仪器软件中 Adulterant Screen 算法不仅保留了 SIMCA 等非靶向化学计量学方法的优势,而且借助于潜在掺假成分光谱数据库获得了更高的灵敏度,可以在一定浓度下正确识别出掺伪物种类型算法^[18]。具体步骤为:第一步,根据标准主要成分分析(principal component analysis, PCA)模型计算光谱残差;第二步,根据含有掺假成分光谱的扩展 PCA 模型计算光谱残差;第三步,样品残差与根据验证集样品自动建立的阈值进行比较,对检测限进行估计,赋予该样品对应的掺假成分和置信得分。如果样品中的掺假成分不在数据库之内,或者奶粉本身与参考样品的匹配程度较差,软件会提醒用户该样品中可能存在未知异常成分。

仪器在获得一个样品的光谱之后, Adulterant Screen 算法首先将其与参考样品的主成分分析模型进行比较,然后,依次使用各种潜在掺假成分的光谱对该模型进行扩展。如果在模型中增加某种掺假成分的光谱之后,样品光谱的拟合程度得到显著增加,那么就说明该样品很可能含有这种掺假成分。该算法也同样适用于含多种掺假成分的样品,最多可以检索 3 种掺假成分的各种组合方式。本研究只探索了单一掺假成分奶粉样的鉴别。

2.5 样品制备及检测

将大豆蛋白、奶粉按比例 0.2、0.3、0.5、1.0 和 2.0 g/100 g 混合均匀,制成不同大豆蛋白掺假奶粉样用于检测,每个浓度制备 3 个平行样。为了消除环境影响和操作误差,每次测样前都进行大气背景扫描,并使用同一个样品皿盛放样品,检测在室温下进行。同理,尿素、奶粉也按一定比例 0.1、0.2、0.5、0.8 和 1.0 g/100 g 混匀制样进行检测,同样每个浓度制备 3 个平行样。

3 结果与分析

3.1 不同大豆蛋白含量掺杂奶粉样检测结果

样品经 DairyGuard 奶粉分析仪近红外扫描后,首先,软件基于建立的“奶粉分类模型”,将待检样品的红外谱图与模型库中的各种 PCA 奶粉谱图进行比较,判断是否为奶粉样。紧接着基于“掺假物模型”,依次使用各种潜在掺假成分的光谱对奶粉分类模型库中的接近待测样的奶粉谱图模型进行扩展。如果扩展之后,样品光谱的拟合程度得到显著增加,说明该样品很可能含有这种掺假成分,并给出置信指标。第一步验证通过,表示该物质为奶粉样品,第二步验证通过,表示该奶粉样品没有掺假,不通过则表示该奶粉有掺假成分,同时给出掺假物信息以及置信指标。

掺有不同含量大豆蛋白的奶粉样品的检测结果见表 1。从表 1 可以看出,仪器对所测样品均能判别出是奶粉样,当所掺大豆蛋白含量大于 0.5 g/100 g 时第一步验证通过而

第二步验证失败, 并且都能准确识别出所掺成分为大豆蛋白。当大豆蛋白含量 ≤ 0.5 g/100g 时, 第一步验证通过, 第二步验证失败, 3 个样品中只有一个样品能准确识别, 说明奶粉中大豆蛋白含量在 0.5 g/100 g 及以下时, 仪器只能判断该样品有掺假成分, 并不能正确判断所掺成分是什么, 准确识别率只有 1/3。当大豆蛋白含量为 0.2 g/100g 时仪器无法判断该奶粉是否有掺假。

3.2 不同尿素含量掺杂奶粉样检测结果

掺有不同含量尿素的奶粉样品的检测结果见表 2。从表 2 可以看出, 仪器对所测样品均能判别出是奶粉样, 当所掺尿素含量为 0.1 g/100g 时, 第一步和第二步验证都通过, 说明仪器不能辨别该奶粉是否掺假。当尿素含量在 0.2 g/100g 时, 第一步验证通过第二步验证失败, 说明仪器已经能判别该奶粉有掺假, 但不能准确的判别掺假成分-识别准确率只有 1/3。当尿素含量在 0.5 g/100 g 时, 仪器对掺假物的准确识别率为 2/3, 当奶粉中尿素含量达 0.8 g/100 g 时, 仪器对掺假样可以准确定性识别。

3.3 不同物质的近红外光谱

纯奶粉、大豆蛋白和掺杂有大豆蛋白的奶粉的近红外

谱图见图 1。从图 1 中可以看出, 虽然纯奶粉和大豆蛋白的近红外谱图差异较大, 但纯奶粉的近红外谱图(曲线 B)和掺杂有 0.8 g/100 g 大豆蛋白的掺假奶粉的近红外谱图(曲线 A)非常相似, 用肉眼根本无法区别两者之间的差别, 经过仪器软件 Adulterant Screen 处理后, 即得出奶粉样掺假验证检测结果: 第一步验证通过, 说明该样品为奶粉; 第二步验证失败, 判定掺假物为大豆蛋白(曲线 C), 置信空间为非常可能。

纯奶粉、尿素、掺杂有尿素的奶粉的近红外谱图见图 2。从图 2 中可以看出, 掺有 0.8 g/100 g 尿素的奶粉样品的近红外谱图(曲线 E)与纯奶粉的近红外谱图(曲线 F)非常相似, 曲线 E 和曲线 F 几乎重叠, 用肉眼根本无法区别, 经过仪器软件 Adulterant Screen 处理后, 即得出奶粉样掺假验证检测结果: 第一步验证通过, 说明该样品为奶粉; 第二步验证失败, 判定掺假物为尿素(曲线 D), 置信空间为非常可能。此外, 从图 2 中也可以发现大豆蛋白的近红外谱图和奶粉较为相近, 而尿素与奶粉的谱图则有较大差别。这也从另一方面解释了近红外检测方法对尿素掺杂奶粉样的掺假检测限(0.2 g/100 g)比大豆蛋白掺杂奶粉样的掺假检测限(0.3 g/100 g)低的原因。

表 1 掺有不同含量大豆蛋白的奶粉样品的检测结果
Table 1 Detection results of milk powder adulterated different concentrations of soybean protein

大豆蛋白含量(g/100g)	第一步验证	第二步验证	置信指标	掺假物识别准确率
0	通过	通过		
0.2	通过	通过		
0.3	通过	失败	可能	1/3
0.5	通过	失败	可能	1/3
0.8	通过	失败	非常可能	3/3
1.0	通过	失败	非常可能	3/3
2.0	通过	失败	非常可能	3/3

表 2 掺杂有不同尿素含量的奶粉样品的检测结果
Table 2 Detection results of milk powder adulterated different concentrations of urea

尿素含量(g/100g)	第一步验证	第二步验证	置信指标	掺假物识别准确率
0	通过	通过		
0.1	通过	通过		
0.2	通过	失败	可能	1/3
0.5	通过	失败	非常可能	2/3
0.8	通过	失败	非常可能	3/3
2.0	通过	失败	非常可能	3/3

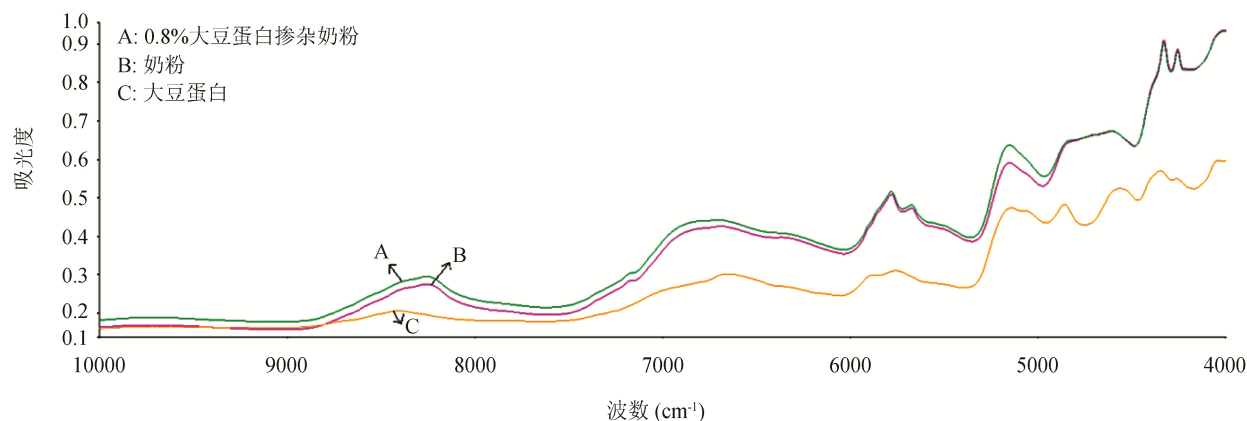


图1 不同物质的近红外光谱图(掺假物为大豆蛋白)

Fig.1 The near infrared spectrogram of different substances (soybean protein as adulteration)

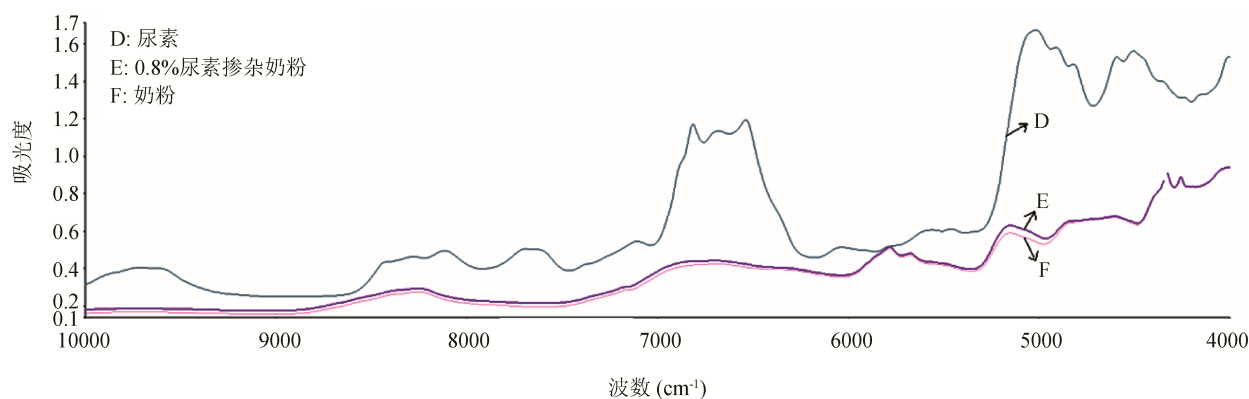


图2 不同物质的近红外光谱图(掺假物为尿素)

Fig.2 The near infrared spectrum of different substances (urea as adulteration)

4 结 论

本研究利用 DairyGuard 奶粉分析仪及 Adulterant Screen 算法软件,对6个浓度的大豆蛋白和5个浓度的尿素掺假奶粉样进行了检测。实验发现,该方法对一定浓度大豆蛋白和尿素掺假奶粉样可以实现掺假的定性鉴别。大豆蛋白掺假浓度达0.3 g/100g就可以判别为掺假,当浓度达0.8 g/100g时该方法不仅可以实现掺假判别,而且可以正确识别出掺假物为大豆蛋白。尿素掺假奶粉样的掺假判别限为0.2 g/100g,掺假物正确识别限为0.8 g/100g。今后将利用 DairyGuard 奶粉分析仪研究奶粉中3种掺假物浓度的定量检测工作,以尽大地发挥 DairyGuard 奶粉分析仪在奶粉检测方面的应用。

参考文献

[1] 张勇艳. 感官鉴别牛奶及乳粉质量[J]. 饮食科学, 2000, (3): 53.

Zhang YY. Sensory identification of milk and milk quality [J]. Food Sci, 2000, (3): 53.

[2] 钟质. 乳粉的质量鉴别[J]. 广西质量监督导报, 2005, (4): 36.

Zhong Z. Quality identification of milk powder [J]. Guangxi Qual Superv Guide Period, 2005, (4): 36.

[3] 吴迪, 何勇, 冯水娟, 等. 基于LS-SVM的红外光谱技术在奶粉脂肪含量无损检测中的应用[J]. 红外与毫米波学报, 2008, 27(3): 180-184.

Wu D, He Y, Feng SJ, *et al.* Application of infrared spectra technique based on LS-support vector machines to the non-destructive measurement of fat content in milk powder [J]. J Infrared Millimeter Waves, 2008, 27(3): 180-184.

[4] Wu Di, He Yong, Feng SY. Short-wave near-infrared spectroscopy analysis of major compounds in milk powder and wavelength assignment [J]. Anal Chim Acta, 2008, 610: 232-242.

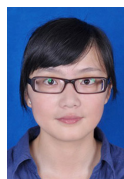
[5] Borin A, FerrgLo MF, Mello C, *et al.* Least-squares support vector machines and near infrared spectroscopy for quantification of common adulterants in powdered milk [J]. Anal Chim Acta, 2006, 579: 25-32.

[6] He Y, Wu D, Feng S, *et al.* Fast measurement of sugar content of yogurt

- using Vis/NIR spectroscopy [J]. *Int J Food Prop*, 2007, 10(1): 1–7.
- [7] Kasemsunran S, Thanapase W, Kiatsoonthon A. Feasibility of near-infrared spectroscopy to detect and to quantify adulterants in cow milk [J]. *Anal Sci*, 2007, 23(7): 907.
- [8] Balabin RM, Smirnov SV. Melamine detection by mid-and near-infrared(MIR/NIR)spectroscopy: a quick and sensitive method for dairy products analysis including liquid milk, in rant formula, and milk powder [J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 562–568.
- [9] 张华秀, 李晓宁, 范伟, 等. 近红外光谱结合 CARS 变量筛选方法用于液态奶中蛋白质与脂肪含量的测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(5): 430–434.
- Zhang HX, Li XN, Fan W, *et al*. Determination of protein and fat in liquid milk by NIR combined with CARS variables screening method [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(5): 430–434.
- [10] 唐玉莲, 梁逸曾, 范伟, 等. 应用近红外光谱快速鉴别不同年龄段人食用的奶粉品种[J]. *红外*, 2010, 31(1): 30–31.
- Tang YL, Liang YZ, Fan W, *et al*. Fast discrimination of varieties of different age rank milk powder using near infrared spectroscopy [J]. *Infrared*, 2010, 31(1): 30–31.
- [11] 唐玉莲. 近红外光谱结合线性判别快速无损鉴别婴幼儿和中老年奶粉[J]. *乳业科学与技术*, 2010, 33(3): 125–127.
- Tang YL. Fast Discrimination of infant and middle-aged milk powder using near infrared spectra infrared spectra with linear discriminant analysis [J]. *J Dairy Sci Technol*, 2010, 3(3): 125–127.
- [12] 吕丽娜, 张玥, 周定文. 采用近红外漫反射光谱法分析牛奶成分[J]. *天津大学学报*, 2004, 37(12): 1093–1096.
- Lv LN, Zhang Y, Zhou DW. Composition analysis of milk by using near infrared diffuse reflection spectroscopy [J]. *J Tianjin Univ*, 2004, 37(12): 1093–1096.
- [13] 王明, 于峰, 刘新, 等. 采用近红外漫反射技术对牛奶中蛋白质、脂肪检测[J]. *激光杂志*, 2015, (1): 70–73.
- Wang M, Yu F, Liu X, *et al*. Detection of protein,fat in milk by using near infrared diffuse reflectance technique [J]. *Laser J*, 2015, (1): 70–73.
- [14] 金壶, 李栋, 智秀娟. 奶粉中三聚氰胺含量的 NIR 检测技术[J]. *北京农学院学报*, 2015, 30(1): 127–131.
- Jin H, Li D, Zhi XJ. Detection of melamine concentration in milk powder based on NIR technology [J]. *J Beijing Univ Agric*, 2015, 30(1): 127–131.
- [15] 王宁宁, 申兵辉, 关建军, 等. 近红外光谱分析技术识别奶粉中淀粉掺假的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(8): 2141–2146.
- Wang NN, Shen BH, Guan JJ, *et al*. Detection of adulteration in milk powder with starch near infrared [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2015, 35(8): 2141–2146.
- [16] Borin A, Ferro M F, Mello C, *et al*. Least-squares support vector machines and near infrared spectroscopy for quantification of common adulterants in powdered milk [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 579(1): 25–32.
- [17] Balabin RM, Smirnov SV. melamine detection by mid-and near-infrared (MIR/NIR) spectroscopy: A quick and sensitive method for dairy products analysis including liquid milk, infant formula, and milk powder [J]. *Talanta*, 2011, 85: 562–568.
- [18] Ben Perston, Rob Packer. DairyGuard: Augmenting nutritional testing of milk powder with Adulterant Screening [R]. Shelton, CT: PerkinElmer Inc., 2015: 1–6.
- [19] Ian Robertson. Use of NIR spectroscopy and adulterant screen for the detection of common adulterants in milk [R]. Shelton, CT: PerkinElmer Inc., 2015: 1–3.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



徐玲玲, 硕士, 主要研究方向为光谱分析。
E-mail: zjlgxll@163.com



朱 慧, 教授级高工, 主要研究方向为光谱分析。
E-mail: 277027407@qq.com